


Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ **Veröffentlichungsnummer:** **0 122 223**
B1

⑯ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

⑯ **Veröffentlichungstag der Patentschrift:**
26.10.88

⑯ **Int. Cl. 1:** **C 07 F 17/00, G 03 C 1/68,**
C 08 F 2/50

⑯ **Anmeldenummer:** **84810069.9**

⑯ **Anmeldetag:** **06.02.84**

⑯ **Metallocene und photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend diese Metallocene.**

⑯ **Priorität:** **11.02.83 CH 784/83**

⑯ **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**
17.10.84 Patentblatt 84/42

⑯ **Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:**
26.10.88 Patentblatt 88/43

⑯ **Benannte Vertragsstaaten:**
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ **Entgegenhaltungen:**
EP - A - 0 119 162

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Band 10, 1967, Seiten 471-481, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, NL; S.C. COHEN u.a.: "Perfluorophenyl derivatives of the elements XII. 2,2'-disubstituted octafluorobiphenyls"
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Band 95, Nr. 19, 19. September 1973, Seiten 6263-6267, Washington, D.C., US; E. SAMUEL u.a.: "pi-Cyclopentadienyl and pi-Indenyl compounds of titanium, zirconium, and hafnium containing sigma-bonded organic substituents"
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Band 10, 1972, Seiten 2833-2840, John Wiley & Sons, New York, US; K. KAERIYAMA u.a.: "Photopolymerization with the use of titanocene dichloride as sensitizer"

⑯ **Patentinhaber:** **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH)**

⑯ **Erfinder:** **Riediker, Martin, Dr., Gstaadstrasse 75, CH-4125 Riehen (CH)**
Erfinder: **Roth, Martin, Dr., Oberdorf, CH-1711 Giffers (CH)**
Erfinder: **Bühler, Niklaus, Dr., Route du Pâquier 8, CH-1723 Martigny (CH)**
Erfinder: **Berger, Joseph, Dr., Sperrstrasse 40/18, CH-4057 Basel (CH)**

EP 0 122 223 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die vorliegende Erfindung betrifft Titanocene mit zumindest teilweise fluorierten aromatischen Resten, eine photopolymerisierbare Zusammensetzung aus äthylenisch ungesättigten Verbindungen, die Titanocene als Photoinitiatoren enthalten, ein mit dieser Zusammensetzung beschichtetes Substrat und ein Verfahren zur Herstellung photographischer Reliefabbildungen unter Verwendung dieses beschichteten Substrates.

Die Photolithographie hat wesentlich zur Entwicklung der Elektronik beigetragen. Zur Übertragung von Abbildungen werden hierbei strahlungsempfindliche Stoffe, die auf ein Substrat aufgebracht sind, bildmäßig belichtet, wodurch sich die Löslichkeit der belichteten Anteile so verändert, dass entweder die belichteten Anteile (Positivverfahren) oder unbelichteten Anteile (Negativverfahren) mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden können. Die Substrate können danach zur Herstellung von z.B. gedruckten oder integrierten Schaltungen in bekannter Weise modifiziert werden.

Es gibt verschiedenartige lichtempfindliche Stoffe, die in dieser Resisttechnik Verwendung finden und oft auf ganz bestimmte Techniken abgestimmt sind. Eine Gruppe geeigneter Photorests sind Verbindungen mit äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die mittels geeigneter Photoinitiatoren unter Einwirkung von Strahlung photopolymerisieren.

Ein Grossteil der bekannten Initiatoren ist im Wellenlängenbereich des UV-Lichtes bis etwa 420 nm wirksam. Mittels spektraler Sensibilisierung ist es möglich, den Empfindlichkeitsbereich in den sichtbaren Bereich des Lichtes bis etwa 600 nm auszudehnen. Hierdurch wird der Einsatz von z.B. Argon- oder Kryptonlasern für die zeilenweise Bildaufzeichnung möglich.

Die bis jetzt in der Praxis verwendeten Initiatorsysteme haben den Nachteil einer ungenügenden Empfindlichkeit und/oder Lagerstabilität, wodurch man bei Verwendung von Lasern solche mit hoher Leistung verwenden muss, die teuer sind und nur eine kurze Lebensdauer haben.

In der DE-OS 27 53 889 sind z.B. Kombinationen von organischen Farbstoffen und Aminen als Photoinitiatoren für (Meth)Acrylate vorgeschlagen. Ihre Empfindlichkeit ist für eine wirtschaftliche Anwendung jedoch zu gering.

Es ist auch schon seit längerem bekannt, Dicyclopentadienyltitanocene als Photoinitiatoren für äthylenisch ungesättigte Verbindungen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht einzusetzen, vgl. z.B. J. of Polymer Science 10(1972), S. 2833 bis 2840 und Inorganica Chimica Acta 52 (1981), S. 197-204. Bei den verwendeten Initiatoren, Dicyclopentadienylchloritanocen und Dicyclopentadienylphenyltitanocen handelt es sich um thermisch instabile Verbindungen. Dicyclopentadienylchloritanocen ist zwar lufstabil, aber ungenügend lichtempfindlich. Dicyclopentadienylphenyltitanocen ist sehr instabil an Luft, aber ausreichend lichtempfindlich. Diese Verbindungen sind für eine praktische Anwendung nicht geeignet.

Aus Amer. Chem. Soc. 95, 6263-6267 (1973) und J. Organomet. Chem. 10, 471-481 (1967) sind unter anderem verschiedene Titanocenverbindungen bekannt, u.a. zwei davon, in denen 2 Valenzen des Titanatoms an Fluoraromaten gebunden sind. Es wird aber kein Hinweis auf eine mögliche Verwendung als Photoinitiatoren gegeben.

Photoinitiatoren für die Photopolymerisation, die gegenüber Licht-, Luft- und Wärmeeinwirkung ausreichend stabil und damit auch lagerstabil sind, die vom UV-Licht bis zum sichtbaren Licht, besonders um 500 nm, sogar in dicken Schichten wirksam sind und eine hohe Empfindlichkeit besitzen, stehen der Technik noch nicht zur Verfügung. Dies wäre aber äußerst wünschenswert, um neben den üblichen Abbildungsverfahren auch Laser mit geringerer Leistung für die Bildaufzeichnung durch Photopolymerisation einzusetzen.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, solche Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die solche Photoinitiatoren enthalten, bereitzustellen.

Ein Gegenstand vorliegender Erfindung sind Titanocene der Formel I',



worin

M für das vierwertige Titanatom steht, beide R¹ unabhängig voneinander Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen einen Rest der Formel II



bedeuten, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ ist, worin R² C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder der Formel II jeweils unsubstituiert oder durch lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, CN, Halogen, Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino oder quaternisiertem Aminoalkyl substituiert sind,

R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten



in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen zum Titanatom jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die andere Orthostellung zu diesen Bindungen

jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist, wobei die carbocyclischen und heterocyclischen Ringe R² bzw. Q gegebenenfalls lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, quaternisiertes Amino, Aminoalkyl oder quaternisiertes Aminoalkyl als weitere Substituenten tragen können, und Y CH₂, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ bedeutet,

R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertär-Amino, C₁-C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ ist oder die Bedeutung von R² hat, wobei für beide R¹ gleich unsubstituiertes Cyclopentadienyl⁹ nur einer der Reste R² und R³ Pentafluorphenyl ist; mit Ausnahme der Verbindungen Bis-(cyclopentadienyl)-2,2'-octafluorbi-phenyl-titan und Bis(indenyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan.

Bei den Gruppen R¹ handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste, Substituenten für R¹ sind:

lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy und Alkenyl, jeweils bevorzugt mit 1 bis 18, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und entsprechende Alkenyl- und Alkoxygruppen;

Cycloalkyl und Cycloalkenyl, bevorzugt mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylpentyl und Methylcyclohexyl;

Aryl, bevorzugt mit 6 bis 16 C-Atomen und Aralkyl, bevorzugt mit 7 bis 16 C-Atomen wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Pyridinyl, Benzyl und Phenyl-äthyl;

Cyano, Halogen, besonders F, Cl und Br sowie Amino, besonders tertäres Amino, das lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12, besonders 1 bis 6 C-Atomen und insbesondere Methyl und Äthyl, Phenyl und Benzyl enthalten kann. Die Aminogruppen können auch quaternisiert sein, besonders mit linearen oder verzweigten Alkylha-

logeniden mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, besonders Methyl- oder Äthylhalogeniden; lineares oder verzweigtes Aminoalkyl, besonders tertäres Aminoalkyl, das auch quaternisiert sein kann, besonders mit Alkylhalogeniden. Die Alkylengruppe im Aminoalkyl kann linear oder verzweigt sein und enthält bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, C-Atome und ist ganz besonders Methylen, das mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sein kann.

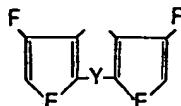
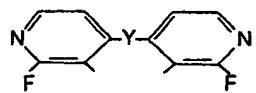
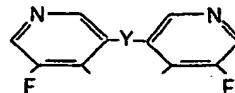
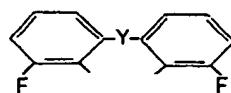
Die Reste R¹ können bis zu 3, besonders aber 1, Substituenten enthalten. Insbesondere sind beide R¹ Cyclopentadienyl⁹ oder Methylcyclopentadienyl⁹.

X in Formel II enthält in seiner Bedeutung als Alkylen bevorzugt 2 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkylen und Cycloalkylen sind Äthyliden, Propyliden, Butyliden, Hexyliden, Cyclopentyliden und Cyclohexyliden. R⁴ in der Gruppe X in seiner Bedeutung als Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl oder Hexyl, und ist in seiner Bedeutung als Cycloalkyl bevorzugt Cyclopentyl der Cyclohexyl, in seiner Bedeutung als Aryl bevorzugt Phenyl und in seiner Bedeutung als Aralkyl bevorzugt Benzyl. Besonders bevorzugtes X ist Methylen.

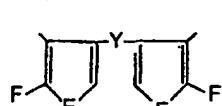
Bei R² in seiner Bedeutung als 6-gliedriger carbocyclischer aromatischer und Fluor-substituierter Ring kann es sich beispielsweise um Inden, Indan, Fluoren, Naphthalin und besonders Phenyl handeln. Bevorzugt sind beide Orthostellungen mit Fluor substituiert. Beispiele sind: 4,6-Difluorinden-5-yl, 5,7-Difluorind-6-yl, 2,4-Difluorfluoren-3-yl, 1,3-Difluornaphth-2-yl und besonders 2,6-Difluorphen-1-yl.

R² als heterocyclischer aromatischer und 5-gliedriger Ring enthält bevorzugt ein Heteroatom und als 6-gliedriger Ring bevorzugt 1 oder 2 Heteroatome. Beispiele für solche mit 2 Fluoratomen substituierte Ringe sind: 2,4-Difluorpyrr-3-yl, 2,4-Difluorfur-3-yl, 2,4-Difluorthiophen-3-yl, 2,4-Difluorpyrid-3-yl, 3,5-Difluorpyrid-4-yl, 4,6-Difluorpyrimid-5-yl.

R² und R³ zusammen als Rest der Formel III können z.B. sein:



und



E bedeutet in den Formeln O, S oder NH. Y in Formel III und obigen Formeln ist bevorzugt Methylen, Äthyliden, Propyliden, eine direkte Bindung, S oder O.

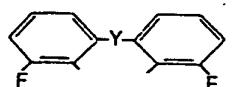
Die Reste R² können teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen substituiert sein, und zwar durch:

Lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy, jeweils bevorzugt mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und die entsprechenden Alkoxygruppen, besonders Methyl und Methoxy;

Cycloalkyl, bevorzugt mit 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen, Aryl, bevorzugt mit 6 bis 16 C-Atomen und Aralkyl, bevorzugt mit 7 bis 16 C-Atomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl; Hydroxyl, Carboxyl, CN, Halogen wie F, Cl oder Br und Amino, besonders tertäres Amino, das mit Alkyhalogeniden wie Methylchlorid, -bromid oder -jodid quaternisiert sein kann. Beispiele für Amino sind Methylamino, Äthylamino, Dimethylamino, Diäthylamino, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazyl, Morpholyl, N-Methylpiperazyl; Alkoxy carbonyl, bevorzugt mit 1 bis 18, besonders 1 bis 6 C-Atomen in der Alkoxygruppe. Aminocarbonyl, bevorzugt mit ein oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen in der Aminogruppe oder Aminocarbonyl mit heterocyclischen Aminen wie Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, N-Methylpiperazin und Morpholin; Aminoalkyl, besonders tertäres Aminoalkyl mit bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppen, das mit Alkyhalogeniden quaternisiert sein kann. Bevorzugt ist Tertiäraminomethyl, das durch Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen substituiert sein kann. Beispiele sind Dimethylaminomethyl und Trimethylammoniummethyljodid.

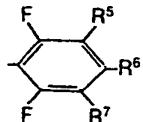
Substituenten für R³ als Phenylalkinyl sind Halogen wie F, Cl, Br, tertär-Amino, Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Carboxyl, OH und CN. R³ hat bevorzugt die Bedeutung von R².

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Formel I' R² 2,6-Difluorphen-1-yl oder R² und R³ zusammen ein Rest der Formel



worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat, wobei diese Reste gegebenenfalls weitere Substituenten tragen können, wie sie in Formel I' als Substituenten für R² bzw. Q angeführt sind. Insbesondere sind R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl, das 1 bis 3 weitere derartige Substituenten enthält.

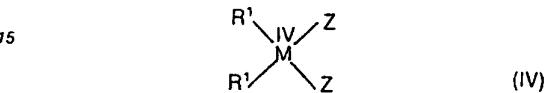
Eine bevorzugte Gruppe von Metallocenen der Formel I' sind solche, worin beide R¹ Cyclopentadienyl[⊖] oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖] und R² und R³ ein Rest der Formel



sind, worin R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe stehen, wobei nur zwei der Reste R⁵, R⁶ und R⁷ für Fluor stehen

können. Die Aminoalkyl- und Ammoniumalkylgruppen sind bevorzugt in Parastellung zur freien Bindung gebunden. Eine bevorzugte Untergruppe sind solche, in denen R⁶ für Fluor, R⁵ für H, F, Cl oder Br und R⁷ für H, Cl oder Br stehen, oder in denen R⁵ und R⁷ für H, Fluor, Chlor oder Brom und R⁶ für H, Cl, Br, eine tertiäre Amino- oder Ammoniumgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniummethylgruppe stehen.

Die Herstellung der Metallocene der Formel I' erfolgt nach bekannten oder analogen Verfahren, indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,



worin R¹ und M^{IV} die unter Formel I' angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR² oder LiR³ und danach mit ein Mol LiR³ bzw. LiR² umsetzt, oder mit 2 Mol LiR² umsetzt, wobei R² und R⁴ die unter Formel I' angegebene Bedeutung haben und R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertär-Amino, C₁-C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ bedeutet und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

Die bekannten Verfahren sind z.B. in J. Organometal. Chem., 2 (1964) 206-212 und J. Organometal. Chem., 4 (1965) 446-445 beschrieben.

Die Ausgangsverbindungen der Formel IV, in denen Z besonders für Chlor steht, sind bekannt. Die Lithiumverbindungen LiR² und LiR³ sind ebenfalls bekannt oder können nach analogen Verfahren durch die Umsetzung von R²- bzw. R³-Halogeniden, besonders den Bromiden, mit Butyllithium hergestellt werden. Mit Tertiäraminomethylgruppen substituierte Derivate erhält man z.B. durch die Umsetzung von entsprechenden Difluorbromphenylverbindungen, die zunächst in Lithiumdifluorbromphenylverbindungen überführt, danach mit N,N-Dialkylmethylenammoniumchlorid umgesetzt, worauf das entstandene Dialkylaminomethyl-difluorbromphenyl mit Butyllithium zur entsprechenden Lithiumverbindung umgesetzt wird.

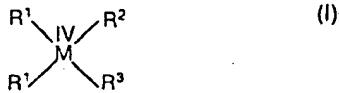
Die Herstellung der Metallocene der Formel I' erfolgt im allgemeinen in Gegenwart inerter Lösungsmittel wie z.B. Kohlenwasserstoffen oder Äthern bei Temperaturen unter -30°C, z.B. -30 bis -100°C, vorzugsweise -60 bis -90°C und unter Schutzgasatmosphäre. In einer Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst LiR² bzw. LiR³ durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide in Äther als Lösungsmittel mit Lithiumbutyl bei Temperaturen um -78°C hergestellt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung gibt man dann das entsprechende Metallocendihalogenid, entfernt die Kühlung und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird dann, gegebenenfalls nach Zugabe von Lösungsmitteln, filtriert und aus der Lösung durch Ausfällen oder

Verdampfen des Lösungsmittels das erfindungsgemäße Metallocene isoliert.

Es handelt sich im allgemeinen um feste, kristalline meist orangegefärbte Verbindungen, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnen und sich erst um ihren Schmelzbereich zersetzen. Auch unter Lufteinwirkung sowie unter Einwirkung von Wasser wird keine Zersetzung beobachtet.

Die Verbindungen sind lagerstabil und können ohne Schutzgas gehandhabt werden. Sie eignen sich alleine hervorragend als sehr wirksame Photoinitiatoren für die lichtinduzierte Polymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen. Sie zeichnen sich hierbei durch eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit und Wirksamkeit über einen grossen Wellenlängenbereich von c. 200 nm (UV-Licht) bis etwa 600 nm aus. Ferner vermögen die Titanocene auch wirksam die Polymerisation unter dem Einfluss von Wärme zu initiieren, wobei ein Erwärmen auf 170°C bis 240°C zweckmässig ist. Selbstverständlich kann auch Lichteinwirkung und Erwärmung zur Polymerisation benutzt werden, wobei eine Erwärmung nach der Belichtung tiefere Temperaturen, z. B. 80–150°C, zur Polymerisation erlaubt.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht, beide R¹ unabhängig voneinander Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder

beide R¹ zusammen für einen Rest der Formel II



stehen, worin X (CH₂)_n mit n = 1,2 oder 3, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ ist, worin R⁴ C₁–C₁₂-Alkyl, C₅–C₁₂-Cycloalkyl, C₆–C₁₆-Aryl oder C₇–C₁₆-Aralkyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder der Formel II jeweils unsubstituiert oder durch lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, CN, Halogen, Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino oder quaternisiertem Aminoalkyl substituiert sind,

R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung

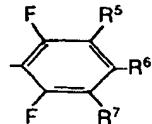
durch Fluoratom substituiert ist, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten



5 in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen zum Titanatom jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die andere Orthostellung zu diesen Bindungen
 10 jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist, wobei die carbocyclischen und heterocyclischen Ringe R² bzw. Y gegebenenfalls lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, quaternisiertes Amino, Aminoalkyl oder quaternisiertes Aminoalkyl als weitere Substituenten tragen können, und Y CH₂, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ bedeuten,

15 R₃ Alkiny, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertiär-Amino, C₁–C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkiny, N₃, CN, SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ ist oder die Bedeutung von R² hat.

20 In der Zusammensetzung können die Metallocene die zuvor unter Formel I erwähnten Bevorzugungen haben, wobei jedoch für beide R¹ als unsubstituiertes π -Cyclopentadienyl R² und R³ auch Pentafluorphenyl bedeuten können. Eine bevorzugte Zusammensetzung ist jene, in der in Formel I R¹ unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖] und R² und R³ ein Rest der Formel



25 30 35 40 45 50 55 60 sind, worin R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe bedeuten. Die Aminoalkyl- bzw. Ammonium(alkyl)-gruppen sind vorzugsweise nur einmal vorhanden, und zwar in p-Stellung als R⁶. Als besonders geeignet haben sich schon wegen der leichten Zugänglichkeit jene Metallocene erwiesen, in denen R⁵, R⁶ und R⁷ Fluor bedeuten.

65 70 75 80 85 90 95 Die Zusatzmenge der erfindungsgemäßen Metallocene richtet sich im wesentlichen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten, deren Löslichkeit und nach der gewünschten Empfindlichkeit. Im allgemeinen werden 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,1–20 und besonders 1 bis 10 Gew.-% verwendet, bezogen auf die Komponente (a) und einen gegebenenfalls vorhandenen Binder (c).

Als Komponente (a) kommen solche äthylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen in Frage, die durch Photopolymerisation zu höhermolekularen Produkten reagieren und hierbei ihre Löslichkeit verändern.

Besonders geeignet sind z.B. Ester und Amide äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit äthylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen wie z.B. ungesättigter Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Polybutadien-Copolymere, Polyisopren und Polyisopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von ein oder mehr solcher Polymeren.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylen, Bisphenole wie Bisphenol-A, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere oder Copolymere mit Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere, als Alkoholate geeignet. Weitere geeignete Diole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Eine bevorzugte Gruppe von Polyolen sind solche der Formel $R^8(OH)_n$, worin R^8 ein n -wertiger, vorzugsweise 2- bis 8-, besonders 2- bis 6-wertiger aliphatischer Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der durch Stickstoff-, Schwefel- und besonders Sauerstoffatome sowie Cycloalkylen unterbrochen sein kann, oder Cycloalkylen mit 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen ist.

Beispiele für Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Äthylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 100 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin- Tris-(β -hydroxyäthyl)amin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. veräthert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethyloläthantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythritriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpen-

taacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythritrisitaconat, Dipentaerythritpentaacacat, Dipentaerythrithexaacacat, Äthylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolidiacrylat, 1,3-Butandiolidimethacrylat, 1,4-Butandiolidiitaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Sorbitetramethacrylat, Sorbipentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Pentaerythritmodifiziert-triacrylat, einem Oligoesteracrylat, einem Oligoestermethacrylat, Glyzerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyäthylenglykol mit Molekulargewicht von 100-1500, oder Gemischen davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Amingruppen, und 2 bis 30, besonders 2 bis 18 C-Atomen, geeignet. Beispiele für Amine sind Alkylendiamine mit bevorzugt 2 bis 22 C-Atomen wie Äthylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylenediamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenediamin, 1,5-Pentylenediamin, 1,6-Hexylenediamin, Octylenediamin, Dodecylenediamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylenediamin, Bisphenylenediamin, Di- β -aminoäthyläther, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Di-(β -aminoäthoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)-äthan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele sind: Methylenebis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diäthylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-äthan, β -Methacryl-amidoäthylmethacrylat, N [(β -hydroxyäthoxy)-äthyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit äthylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und äthylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Polyolefine wie Äthylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Polyvinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivanten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um

Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist das Zumischen von Estern ungesättigter Carbonsäuren, besonders der (Meth)Acrylate von Polyolen. In einer anderen Ausführungsform werden (Meth)Acrylate von Polyolen alleine oder in Gemischen verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Binder (c) zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Binders (c) kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 50-90 Gew.% betragen, bezogen auf die vorhandene Menge an Komponente (b) und Binder (c).

Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000, bevorzugt 10 000 bis 1 00 000. Beispiele sind: Homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Äthylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester), wobei Akyl = C₁-C₂₀ ist, Celluloseester und -äther wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Äthylcellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyäther wie Polyäthylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylonitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(äthylen/vinylacetat), Polyamide und Polycaprolactame wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(äthyleneglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykollsuccinat).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Inhibitoren der thermischen Polymerisation, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Haftvermittler, Netzmittel und Weichmacher. Ferner können die Zusammensetzungen zur Applikation in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich hervorragend als Beschichtungsmittel für Substrate aller Art, z.B. Holz, Papier, Keramik, Kunststoffen wie Polyester und Celluloseacetatfilmen und Metallen wie Kupfer und Aluminium, bei denen durch Photopolymerisation eine Schutzschicht oder eine photographische Abbildung aufgebracht werden soll. Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind die beschichteten Substrate und ein Verfahren zum Aufbringen photographischer Abbildungen auf den Substraten.

Die Herstellung der beschichteten Substrate kann z.B. erfolgen, indem man eine Lösung oder Suspension der Zusammensetzung herstellt.

Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richtet sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Die Lösung wird mittels bekannten Beschichtungsverfahren auf ein Substrat gleichförmig aufgebracht, z.B. durch Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen und Reverse roll Beschichtung. Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Für photographische Informationsaufzeichnung dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium und für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen ca. 0,5 bis ca. 10 µm; für gedruckte Schaltungen 1 bis ca. 100 µm.

Die Photopolymerisation von (Meth)Acrylaten wird bekanntlich durch Luftsauerstoff gehemmt, besonders in dünnen Schichten. Dieser Effekt lässt sich mit bekannten üblichen Methoden wie z.B. Aufbringen einer Deckschicht aus Polyvinylalkohol oder eines Vorbelichten oder Vorkonditionieren unter Inertgas vermindern.

Nach dem Beschichten wird das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt und es resultiert eine Schicht des lichtempfindlichen Polymers auf dem Träger. Nach der in üblicher Weise erfolgten bildmässigen Belichtung des Materials durch eine Photomaske werden die unbelichteten Stellen des Polymers durch Herauslösen in einem Entwickler entfernt und das Polymerrelief, bestehend aus vernetztem erfindungsgemäsem Polymer freigelegt. Die Art des Entwicklers kann wässriger oder organischer Natur sein, je nach Art und Zusammensetzung der photopolymerisierbaren Schicht. Für carboxylgruppenhaltige Verbindungen und Binder sind z.B. wässrige Karbonatlösungen geeignet. Geeignete organische Entwickler sind z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1,1-Trichloräthan, Ketone wie Cyclohexanon, Ester wie Butylacetat und Acetoxymethoxyäthan, Alkohole wie Äthylcellosolve, Methylcellosolve und Butanol.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien reicht vom UV-Gebiet (200 nm) bis ca. 600 nm und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktlichtquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampentepiciche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilberdampflampen, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen und photographische Flutlichtlampen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem Bildmaterial kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen

50 55 60 65

2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Argonionenlaser oder Kryptonionenlaser mit starken Emissionslinien (Ar-Laser) bei 457, 476, 488, 514, 528 nm. Bei dieser Art der Beleuchtung ist keine Photomaske im Kontakt mit der Photopolymerschicht mehr nötig; der gesteuerte Laser-Strahl schreibt direkt auf die Schicht. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien sehr vorteilhaft, die hohe Schreibgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Intensitäten erlaubt. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Die wichtigsten Anwendungen sind die Verwendung als Ätzresist, Galvanoresist und Lötkontrolllack bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen und Druckplatten, die Herstellung von Photopolymerdruckplatten für den Offsetdruck, Buchdruck (Hochdruck), sowie beim Flexodruck und Siebdruck als Abdecklack und zur Herstellung von photographischen Bildaufzeichnungsmaterialien, z.B. gemäss DE-A-26 51 864 oder DE-A-22 02 360.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Ausgangsprodukten
Synthese von Dimethylaminomethyl-p-brom-tetrafluorbenzol

10 g (32,5 mMol) 1,4-Dibromtetrafluorbenzol werden in je 100 ml Äther und Tetrahydrofuran unter Argon als Schutzgas gelöst, auf -78° gekühlt und

5 mit 21 ml Lithiumbutyl-Hexanlösung (1,6 molar) versetzt. Nach 15 Minuten werden 6,08 g (65 mMol) N,N-Dimethyl-methylenimmoniumchlorid zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 1 1/2 Stunden wird auf Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen weissen Festkörper, der am Hochvakuum bei 100° destilliert wird. Man erhält 7,8 g (84%) farbloses, bei Raumtemperatur festes Produkt.

B) Herstellungsbeispiele

Beispiele 1-28:

25 25 g Brompentfluorbenzol werden in 750 ml absolutem Äther gelöst und unter Argon-Schutzgas auf -78° gekühlt. Nach dem Versetzen mit 62,5 ml Lithiumbutyl-Hexan-Lösung (1,6 molar) wird während 15 Minuten bei -78° weitergerührt, 12,5 g Cp₂TiCl₂ als Pulver zugegeben und die Kühlung entfernt. Die Mischung wärmt sich innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur auf. Die orange Suspension wird eingedampft, in Methylenechlorid aufgeschlämmt und filtriert. Durch Zugabe von Hexan zur orangen Lösung wird das orange Produkt ausgefällt. Es resultieren nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur 23,6 g (92%) Cp₂Ti(C₆F₅)₂ in Form orangener Kristalle, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

30 Analog werden die in folgender Tabelle angegebenen Verbindungen 2 bis 28 hergestellt. Cp bedeutet π -Cyclopentadienyl.

Tabelle

35

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen

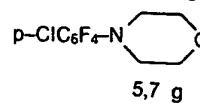
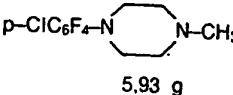
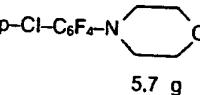
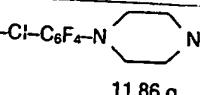
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	C ₆ X ₅ -Y	Lösungen Temperatur
1	Cp ₂ TiCl ₂ : 12,5 g	62,5 ml	C ₆ F ₅ Br: 25 g	750 ml abs. Äther/-78°
2	Cp ₂ TiCl ₂ : 1,245 g	6,25 ml	1,4-Br ₂ C ₆ F ₄ : 3,08 g	120 ml abs. Äther/-78°
3	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1,3-Br ₂ C ₆ F ₄ : 6,47 g	100 ml abs. Äther/-78°
4	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1-Br-2,3,4,6-F ₄ C ₆ H: 4,8 g	160 ml abs. Äther/-78°
5	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	1,3,5-Cl ₃ CF ₃ : 4,92 g	160 ml abs. Äther/-78°
6	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	 5,7 g	80 ml THF } -78° 80 ml Äther }
7	Cp ₂ TiCl ₂ : 2,5 g	13 ml	 5,93 g	80 ml THF } -78° 100 ml Äther }
8	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 27,8 g	125 ml	C ₆ F ₅ Br: 50 g	1,2 l abs. Äther/-78°
9	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 2,78 g	13 ml	 5,7 g	80 ml THF } -78° 100 ml Äther }
10	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 11,86 g	80 ml THF } -78° 100 ml Äther }

Tabelle (Fortsetzung)

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen

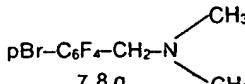
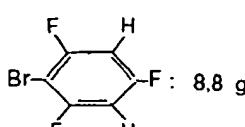
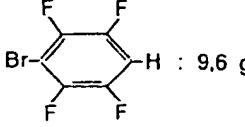
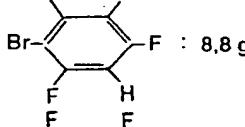
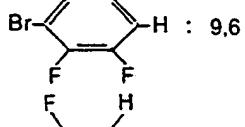
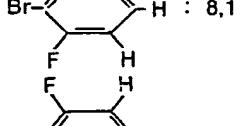
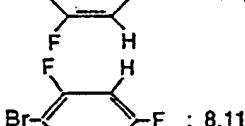
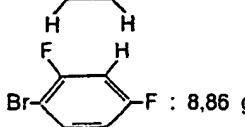
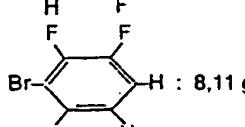
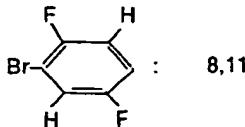
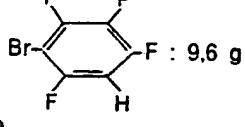
Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	C ₆ X ₅ -Y	Lösungen Temperatur
11	Cp ₂ TiCl ₂ : 3,375 g	17 ml	 7,8 g	200 ml Äther/-78°
12	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 8,8 g	150 ml Äther abs./-78°
13	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 9,6 g	150 ml Äther abs./-78°
14	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 : 8,8 g	150 ml Äther abs./-78°
15	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 : 9,6 g	150 ml Äther abs./-78°
16	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 8,1 g	150 ml Äther abs./-78°
17	(CH ₃ -Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 : 8,1 g	150 ml Äther abs./-78°
18	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 8,11 g	150 ml Äther abs. /-78°
19	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 8,86 g	150 ml Äther abs. /-78°
20	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 : 8,11 g	150 ml Äther abs. /-78°
21	Cp ₂ TiCl ₂ : 5 g	27 ml	 :	8,11 g 150 ml Äther abs. /-78°
22	(CH ₃ Cp) ₂ TiCl ₂ : 5,56 g	27 ml	 : 9,6 g	150 ml Äther abs. /-78°

Tabelle (Fortsetzung)

Ausgangsmaterial/Reaktionsbedingungen

Bsp.	Ti-Verbindung	Lithiumbutyl in Hexan (1,6 m)	C_6X_5-Y	Lösungen Temperatur
23	Cp_2TiCl_2 : 5 g	27 ml		9,6 g 150 ml Äther abs./-78°
24	$(CH_3Cp)_2TiCl_2$: 5,56 g	27 ml		9,6 g 150 ml Äther abs./-78°
25	Cp_2TiCl_2 : 5 g	27 ml		9,6 g 150 ml Äther abs./-78°
26	$(CH_3-Cp)_2TiCl_2$: 5,56 g	27 ml		8,86 g 150 ml Äther abs./-78°
27	$\left(\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH-Cp \\ \\ H_3C \end{array}\right)_2TiCl_2$: 6,12 g	27 ml		10,38 g 150 ml Äther abs./-78°
28	Cp_2TiCl_2 : 5 g	27 ml		10,25 g 150 ml Äther abs./-78°

Tabelle

Produkte und Eigenschaften

Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
1	$Cp_2Ti(C_6F_5)_2$	92	orange	230°	luftstabil H ₂ O-stabil, lichtempfindlich
2	$Cp_2Ti(p-Br-C_6F_4)_2$	73	orange	215°	luftstabil, lichtempfindlich
3	$Cp_2Ti(m-Br-C_6F_4)_2$	85	orange	253°	luftstabil, lichtempfindlich
4	$(p_2Ti(m-H-C_6F_4)_2$	90	orange	201°	luftstabil, lichtempfindlich
5	$Cp_2Ti(3,5-Cl_2C_6F_3)_2$	76	orange	249°	luftstabil, lichtempfindlich
6	$Cp_2Ti(p-C_6F_4-N\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\right)_2)_2$	74	rot	228°	luftstabil, lichtempfindlich
7	$Cp_2Ti(p-C_6F_4-N\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\right)_2\text{N-CH}_3)_2$	80	rot	218°	luftstabil, lichtempfindlich
8	$(CH_3-Cp)_2Ti(C_6F_5)_2$	90	orange	192°	luftstabil, lichtempfindlich

Tabelle (Fortsetzung)

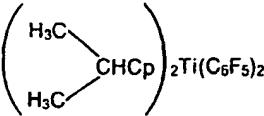
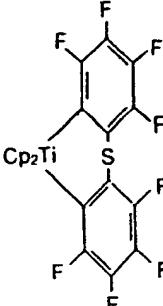
Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
9	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_2)_2$	85	rot	212°	luftstabil, lichtempfindlich
10	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCH}_3)_2)_2$	88	rot	190°	luftstabil, lichtempfindlich
11	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	93	orange	203°	luftstabil, lichtempfindlich
12	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	77	orange	208	luftstabil, lichtempfindlich
13	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	94	orange	218	luftstabil, lichtempfindlich
14	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	78	orange	165	luftstabil, lichtempfindlich
15	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	43	orange	192	luftstabil, lichtempfindlich
16	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	81	orange	205	luftstabil, lichtempfindlich
17	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	78	orange	190	luftstabil, lichtempfindlich
18	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\left(\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_4\right)_2$	75	gelb-orange	167°	luftstabil, lichtempfindlich

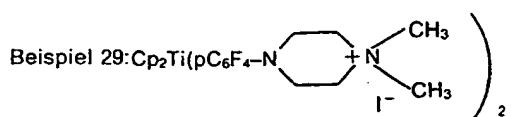
Tabelle (Fortsetzung)

Produkte und Eigenschaften

Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
19	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	72	gelb-orange	160°	luftstabil, lichtempfindlich
20	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_4$	70	gelb-orange	160°	luftstabil, lichtempfindlich
21	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_6$	85	gelb-orange	170°	luftstabil, lichtempfindlich
22	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	85	orange	167°	luftstabil, lichtempfindlich
23	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_4$	90	orange	195°	luftstabil, lichtempfindlich
24	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	80	orange	150°	luftstabil, lichtempfindlich
25	$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_6$	90	orange	217°	luftstabil, lichtempfindlich
26	$(\text{CH}_3-\text{Cp})_2\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_4$	82	orange	150°	luftstabil, lichtempfindlich

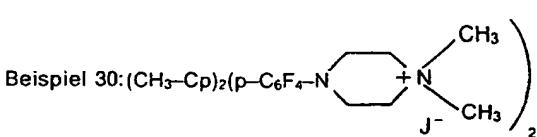
Tabelle (Fortsetzung)

Produkte und Eigenschaften					
Bsp.	Formel	Ausbeute %	Farbe	Zersp.	Eigenschaften
27		80	orange	229°	luftstabil, lichtempfindlich
28		20	orange	229°	luftstabil, lichtempfindlich



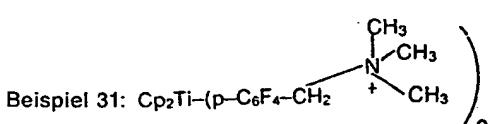
1,35 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$

werden in 30 ml CH_3CN gelöst, mit 0,5 ml Methyljodid versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Lösung wird eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Es resultieren 1,72 g (90%) orange Kristalle, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen.



12 g $(\text{CH}_3-\text{Cp})_2(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$

werden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 200 ml CH_3CN verdünnt und mit 5 ml Methyljodid versetzt. Nach 1 Stunde wird die orange Lösung eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol/Äther umkristallisiert. Es resultieren 15 g (90%) orange Kristalle, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.



4,8 g $\text{Cp}_2\text{Ti}-(\text{p-C}_6\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ werden in 45 ml Methylenechlorid gelöst, mit 150 ml Acetonitril verdünnt und mit 2,03 ml Methyljodid versetzt. Nach 1

Stunde wird die orange Suspension filtriert. Es resultieren 5,2 g (73%) orange Kristalle, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Aus der Mutterlauge können weitere 1,5 g (21%) Produkt isoliert werden.

C) Anwendungsbeispiele Beispiele 32-49:

Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Eine Beschichtungslösung der folgenden Zusammensetzung wird hergestellt:
(MEK/MCS = Lösungsmittelgemisch Methyläthylketon/Methylcellosolve 1.1 v/v)

45	Celluloseacetatbutyrat (10%ige Lösung in MEK/MCS)	10,00 g
46	Pentaerythritriacrylat (10%ige Lösung in MEK/MCS)	10,00 g
47	Initiator	0,100 g
48	rote Pigmentpräparation (Mikrolithrot 241-GP60)	0,100 g
49	Di-tert.butyl-p-kresol (DBPK)	0,002 g

Nach dem Mischen der Komponenten wird bis zur Lösung gerührt. Die Lösung beschichtet man mittels eines Drahtrakels mit 40 μm Nassfilmdicke auf eine vorbehandelte Aluminiumträgerfolie (Offsetplatten-Substrat) und trocknet 3 Minuten bei 80°C. Auf die trockene lichtempfindliche Schicht wird eine Polyvinylalkohol-Schutzschicht aus einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

50	Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88)	10,00 g
51	Triton X-100	0,100 g
52	Deionisiertes Wasser	90,00 g

Man beschichtet mit 40 µm Nassfilmdicke und trocknet 5 Minuten bei 80°.

Das lichtempfindliche Material belichtet man in Kontakt mit einem Testnegativ, das einen Graukeil mit Dichteinkrementen von OD = 0,15 (Stouffer-Keil) aufweist. Als Belichtungsgerät dient ein Kopierapparat (Océ Helioprint 36) mit einer 1000 W Metall-Halogenlampe im Abstand von 53 cm, wobei die Belichtungszeit mit einer Photozelle gesteuert wird (1 Impuls = ca. 1 Sekunde).

Nach der Belichtung entfernt man die Polyvinyl-alkohol-Schutzschicht durch Abspülen mit Wasser während 1 Minute. Durch Eintauchen in bewegte MEK/MCS 1:1-Lösung bei Raumtemperatur während 1 1/2 Minuten wird das gefärbte Reliefbild entwickelt, kurz mit frischer MEK/MCS-1:1-Lösung gespült und mit Luft getrocknet. Die Bestimmung der Empfindlichkeit geschieht durch Zählen der abgebildeten Keilstufen. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator Nr.	Zahl der abgebildeten Keilstufen bei Belichtungszeit (Zahl der Impulse)			
		1 l	5 l	10 l	15 l
32	1	7	12	14	15
33	8	6	11	13	14
34	2	7	12	14	15
35	5	6	11	12	13
36	4	7	12	—	16
37	6	6	11	—	15
38	7	1-2	5	—	10

Beispiele 39 und 40:

Sie zeigen den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Empfindlichkeit. Man verwendet die Beschichtungslösung von Beispiel 32 mit verschiedenen Mengen Initiator Nr. 1 und verfährt im übrigen gleich wie bei Beispiel 32.

30

Beispiel 39: Verbindung Nr. 1

0,020 g

Beispiel 32: Verbindung Nr. 1

0,100 g

Beispiel 40: Verbindung Nr. 1

0,200 g

Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

35

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator	Belichtungszeit (Zahl der Impulse)			
		1 l	5 l	10 l	15 l
39	1%**	3*	8	11	12
32	5%	7	12	14	15
40	10%	9	14	15	17

* Zahl der abgebildeten Keilstufen

** Prozentuale Menge bezogen auf Bindepolymer + oligomeres Acrylat.

Beispiel 41: Belichtung mit sichtbarem Licht.

Man verwendet das lichtempfindliche Material des Beispiels 32. Als Belichtungsgerät dient eine Xenon-Lampe mit «cut off» Filter CG 475 (Jena-Schott) im Abstand von 108 cm. Dieses Filter ab-

50

sorbiert alle unter 485 nm liegende Lichtstrahlung. Entwicklung und Auswertung erfolgt gemäss Beispiel 32. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Initiator Nr.	Belichtungszeit in Minuten				
		1	2	3	4	5 min
41	1 (5%)	1*	3	4	5	6

* Zahl der abgebildeten Keilstufen

Beispiel 42: Belichtung mit sichtbarem Laserlicht (514 nm)

Man verwendet das lichtempfindliche Material gemäss Beispiel 21. Als Lichtquelle dient der Strahl eines Argonionenlasers mit einem Durchmesser von ca. 1 mm und der Linienfrequenz von 514 nm. Die Leistung lässt sich mit einem Absorptionsfilter variabel einstellen. Das lichtempfindliche Material wird auf einer rotierenden Kreisscheibe befestigt und mit bekannter Kreisgeschwindigkeit am fixen Laserstrahl vorbeigeführt. Derart mit einem Kreislinienmuster belichtete Muster werden gemäss Beispiel 32 entwickelt. Bei einer Laserleistung von 0,5 m Watt und einer Schreibgeschwindigkeit von 0,35 m/sec ist der Kreis sichtbar abgebildet.

Beispiel 43: Thermische Stabilität

Verwendet wird das lichtempfindliche Material gemäss Beispiel 32. Es wird in einem Ofen während 16 Stunden bei 80°C in Luft erhitzt und dann wie in Beispiel 32 belichtet und entwickelt. Das Material ist auch nach dieser thermischen Behandlung noch gut entwickelbar.

Beispiel 44:

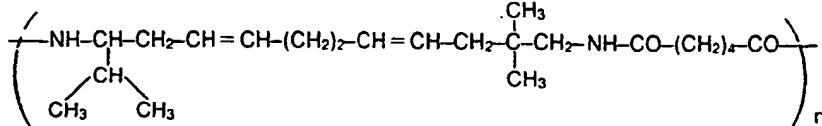
Die folgende Beschichtungslösung wird hergestellt:

Copolymer aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/
Methacrylsäure 60:25:15 Gew.-% 10,00 g
[10%ige Lösung in MEK/MCS]
Pentaerythrittriacrylat
[10%ige Lösung in MEK/MCS]
Initiator Nr. 1 0,100 g
Rote Pigmentpräparation (Mikrolithrot
241-GB60) 0,100 g
Di-tert.butyl-p-kresol 0,002 g

Die Lösung beschichtet man gemäss Beispiel 32 auf Aluminium und versetzt mit einer Polyvinylalkohol-Schutzschicht. Nach 15 Impulsen Belichtungszeit mit dem in Beispiel 32 genannten Kopierapparat wird durch Eintauchen in bewegte 1%-Na₂CO₃-Lösung bei Raumtemperatur während 60 Sekunden entwickelt, 15 Sekunden mit Wasser abgespült und getrocknet. Es sind 10 Keilstufen abgebildet.

Beispiel 45:

Folgende Beschichtungslösung wird hergestellt:



(μ_{red} = 0,88 dl/g in einer 0,5%igen m-Kresol-Lösung bei 25°C) und 50 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden in 9,45 g Chloroform gelöst und weiter verarbeitet wie im Beispiel 35.

Die Beschichtung wird während 10 Minuten belichtet und die unbelichteten Anteile in Chloroform

Copolymer aus Methylmethacrylat/Äthylacrylat/
Methacrylsäure 60:25:15 Gew.% 5,100 g
Triäthyleneglykoldimethylacrylat 0,900 g
Initiator Nr. 1 0,300 g
Farbstoff (Orasol B) 0,012 g
Di-tert.butyl-p-kresol 0,030 g
Methylcellosolve 14,00 g

Die Lösung wird mittels eines Drahtrakels mit 100 µm Nassfilmdicke auf ein Kupfer-kaschiertes Laminat, das zur Herstellung von Leiterplatten verwendet wird, geschichtet und 25 Minuten bei 80°C getrocknet. Die Photopolymerschichtdicke beträgt ca. 30 µm. Die Platte wird auf dem in Beispiel 32 beschriebenen Kopierapparat durch ein Testnegativ während 30 Impulsen belichtet und durch Eintauchen in bewegte 1%-Na₂CO₃-Lösung entwickelt.

Auf diese Platte können nun in bekannter Weise die Leiterzüge durch galvanische Kupferabscheidung verstärkt werden.

Beispiel 46:

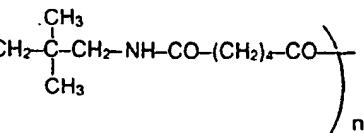
1,0 g von Polybutadien ($M_w = 0,67 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 8,7$, 97% cis-1,4-, 2%-trans-1,4-, 1% 1,2-vinyl-Strukturen) und 50 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden in 9,45 g Toluol gelöst und im roten Licht mit einer 50 µm-Rakel auf eine Kupfer-Leiterplatte geschichtet. Die Beschichtung wird 3 Minuten bei 80°C getrocknet und durch einen Stufenkeil der Fa. Stouffer («21 Step Sensitivity Guide») mit einem 5000 W Hochdruckbrenner aus einer Distanz von 70 cm belichtet. Die unbelichteten Teile werden während 2 Minuten in Toluol ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (Minuten)	Zahl der abgebildeten Keilstufen
2	1
3	3
4	5

Beispiel 47:

1,0 g eines ungesättigten Polyamids mit der wiederkehrenden Einheit



ausgewaschen. Es erscheinen die Konturen der Kopie der photographischen Maske.

Beispiel 48:

5,0 g Setarol 3606 MV'' (eine 41%ige Styrol-Lösung eines Polyesters aus 100 Gew.Teilen Pro-

pylenglykol, 72 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid und 54 Gew.-Teilen Phthalsäureanhydrid, Lösungs-Viskosität bei 20°C 1000 mPa.s, Produkt der Firma Synthese B.V. und 100 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden zusammengemischt. Mit der Lösung wird eine Kupfer-Leiterplatte mit Hilfe einer 4 µm-Rakel beschichtet und durch einen photographischen Stufenkeil «21 Step Sensitivity Guide» der Firma Stouffer mit einer 2000 W Hochdrucklampe aus einer 70 cm-Distanz belichtet. Die unbelichteten Anteile werden mit Aceton ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (sec.)	Zahl der abgebildeten Keilstufen
2	2
3	3
5	5

Beispiel 49:

0,5 g eines Polyesters aus Maleinsäureanhydrid und Cyclohexanidmethanol (T_g = 40°C, η_{red} = 0,92 dl/g in einer 0,5%igen m-Kresol-Lösung) und 25 mg (C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ werden in 9,5 g Chloroform gelöst und im roten Licht mit einer 50 µm-Rakel auf eine Kupfer-Leiterplatte aufgeschichtet. Die Beschichtung wird 3 Minuten bei 80°C getrocknet und durch einen Stufenkeil der Fa. Stouffer («21 Step Sensitivity Guide») mit einem 5000 W Hochdruckbrenner MO 23- oder MO 33-Sylvania^R, aus einer Distanz von 70 cm belichtet. Die unbelichteten Teile werden während 30 Sekunden in Dimethylformamid ausgewaschen. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle

Belichtungszeit (sec)	Zahl der abgebildeten Keilstufen
MO 23	MO 35
60	3
120	5
60	14

Beispiele 50-64:

Es wird folgende Beschichtungslösung hergestellt:

50 Gew.-Teile Copolymer gemäß Beispiel 44 (10%ige Lösung in MEK/MCS)

50 Gew.-Teile Pentaerythrittriacrylat (10%ige Lösung in MEK/MCS)

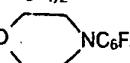
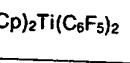
5 Gew.-Teile Titanocen-Initiator

0,1 Gew.-Teile Di-tert.-butyl-p-kresol

Die Lösung wird gemäß Beispiel 32 auf Aluminium beschichtet, getrocknet (Auftragegewicht ca. 2,5-3 g/m²) und mit einer Polyvinylalkohol-Schutzschicht (ca. 3 g/m²) versehen. Danach wird ge-

mäß Beispiel 32 mit 10 Impulsen durch einen Stouffer-Keil belichtet und anschließend während 60 Sekunden bei 20°C mit einer 1%-igen wässrigen Na₂CO₃-Lösung entwickelt. Zur Sichtbarmachung des Bildes wird darauf mit einer 1%-igen wässrigen Lösung des Farbstoffes Rhodamine B[®] bei einem pH = 7 während 30 Sekunden bei 20°C eingefärbt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die verwendeten Initiatoren und Zahl der abgebildeten Stufen angegeben.

Beispiel	Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen
15		
50	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₆ F ₅) ₂	14
51	(CH ₃ Cp) ₂ Ti(C ₆ F ₅) ₂	11
52	(Cp) ₂ Ti(p-BrC ₆ F ₄) ₂	10
53	(Cp) ₂ Ti(m-HC ₆ F ₄) ₂	14
54	(Cp) ₂ Ti(p-O-  -NC ₆ F ₅) ₂	11
20		
55	(CH ₃ Cp) ₂ Ti-(p-O-  -NC ₆ F ₅) ₂	11
56	(Cp) ₂ Ti(3,5H ₂ C ₆ F ₃) ₂	13
57	(CH ₃ Cp) ₂ Ti(3,5-H ₂ C ₆ F ₃) ₂	12
58	(Cp) ₂ Ti(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂	15
59	(CH ₃ Cp) ₂ Ti(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂	13
60	(Cp) ₂ Ti(o-HC ₆ F ₄) ₂	11
61	(CH ₃ Cp) ₂ Ti(o-HC ₆ F ₄) ₂	12
62	(Cp) ₂ Ti(2,3,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₂	14
63	(CH ₃ Cp) ₂ Ti(2,3,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₂	11
64	( -CH ₃ Cp) ₂ Ti(C ₆ F ₅) ₂	11
25		
30		
35		

Beispiel 65: Empfindlichkeitsbestimmung bei 488 nm und 515 nm Lagerlicht.

Unter Rotlicht wird folgende Beschichtungslösung hergestellt:

45	Copolymer aus Methylmethacrylat/Äthylmethacrylat/Methacrylsäure 65:25:15 Gew.-% (40%ige Lösung in MEK)	2,50 g
50	Pentaerythrittriacrylat (40%ige Lösung in MEK)	2,50 g
55	Initiator Nr. 1 (1 g Initiator in 100 ml Äthylglycolacetat)	10,00 ml
	Farbstoff Oralsolrosa 5 BLG [®] (1 g Farbstoff in 100 ml Äthylglykol)	2,00 ml
	Di-tert.-butyl-p-kresol (1 g in 100 ml Äthylglykolacetat)	0,20 ml
	Äthylglykolacetat	2,00 ml

Diese Lösung wird auf Aluminiumplatten aufgeschleudert und die beschichteten Platten 5 Minuten bei 80°C getrocknet. Auftragsmenge = 1,15 g/m². Dann wird eine Polyvinylalkohol-Schutzschicht aufgebracht. Auftragsmenge ca. 3,0 g/m².

Danach wird mit einem aufgeweiteten Argon-Laserstrahl (I = 1 mW/cm², Coherent 90-5) durch eine Lochblende (Ø = 1 cm) belichtet. Die Belichtungszeiten betragen 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 und 2 sec.

Nach jeder Belichtung wird das Material etwas vorgeschoben, so dass eine Serie von belichteten Kreisflächen entsteht. Das belichtete Material wird wie folgt entwickelt:

Abspülen mit Leitungswasser 1 Min.
Entwickeln in 1%-Na₂CO₃-Lösung bei 20°C 1 Min.
Spülen mit Leitungswasser 15 Sec.

Die letzte noch sichtbare Kreisfläche gibt die minimal benötigte Belichtungsenergie E_{min.} an.

5

10

Resultat:

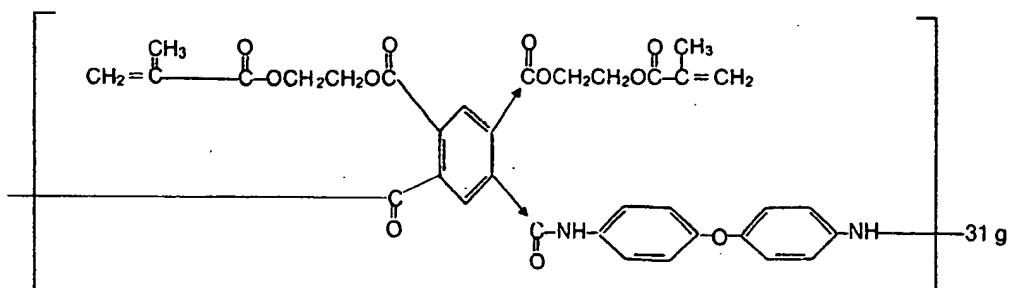
A) Laserlicht 488 nm: E_{min.}⁴⁸⁸ = 0,4–0,6 mJ/cm²

B) Laserlicht 514,5 nm: E_{min.}⁵¹⁴ = 0,8–1,0 mJ/cm².

Beispiel 66:

Es werden die folgenden Komponenten verwendet:

Polyamidsäure ($M_w = 14\,000$) wiederkehrenden Strukturelementen der Formel



N-Methylpyridon (NMP) 69 g
[(Cp)₂Ti(C₆F₅)₂] 1,55 g
Tetraäthylenglycoldimethacrylat 3,1 g
Orasolblau 0,4 g

30

Die Komponenten werden vereinigt und gelöst und mittels einer Rakel-Beschichtungsmaschine auf Aluminiumsubstrate aufgebracht (Schichtstärke der ungetrockneten Schicht ca. 12 µm). Nach 10 Minuten Trocknung im Umluftofen bei 70°C erfolgt die Belichtung mittels einer Quecksilberhochdrucklampe. Die Entwicklung erfolgt für 22 sec. in einem Tauchbad von Toluol und 4-Butyrolacton im Verhältnis 1:1 bei einer Temperatur von 23°C. Bei einer Lampenleistung von 37,5 mW/cm² und einer Substrattemperatur nache 23°C wird eine Belichtungszeit von nur 1 sec. benötigt, um mittels eines Stouffer-Graukeils 2–3 Stufen zu erzeugen.

35

40

R⁴ C₁–C₁₂-Alkyl, C₅–C₁₂-Cycloalkyl, C₆–C₁₆-Aryl oder C₇–C₁₆-Aralkyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder der Formel II jeweils unsubstituiert oder durch lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, CN, Halogen, Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino der quaternisierten Aminoalkyl substituiert sind,

R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten

– Q – Y – Q – (III)

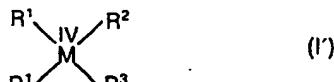
45

in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen zum Titanatom jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die andere Orthostellung zu diesen Bindungen jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist, wobei die carbocyclischen und heterocyclischen Ringe R² bzw. Q gegebenenfalls lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, quaternisiertes Amino, Aminoalkyl oder quaternisiertes Aminoalkyl als weitere Substituenten tragen können, und Y CH₂, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ bedeutet,

R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertiär-Amino, C₁–C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CH_n SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ ist oder die Bedeutung von R² hat, wobei für beide R¹ gleich unsubstituiert

Patentansprüche für die Vertragsstaaten BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Titanocene der Formel I'



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht,
beide R¹ unabhängig voneinander Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen für einen Rest der Formel II

50

55



stehen, worin X (CH₂) mit n = 1, 2 oder 3, Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ ist, worin

60

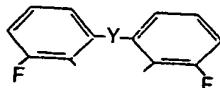
65

66

67

tes Cyclopentadienyl¹ nur einer der Reste R² und R³ Pentafluorphenyl ist; mit Ausnahme der Verbindungen Bis-(cyclopentadienyl)-2,2'-octafluorbi-phenyl-titan und Bis(indenyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan.

2. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R² 2,6-Difluorphen-1-yl oder R² und R³ zusammen ein Rest der Formel

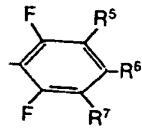


ist, worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat, wobei diese Reste gegebenenfalls weitere Substituenten tragen können, wie sie in Anspruch 1 als Substituenten für R² bzw. Q angeführt sind.

3. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R² und R³ die gleiche Bedeutung haben.

4. Titanocene gemäss Anspruch 3, worin R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl sind, das 1 bis 3 weitere Substituenten, wie sie in Anspruch 1 als Substituenten für R² bzw. Q angeführt sind, enthält.

5. Titanocene gemäss Anspruch 1, worin R¹ Cyclopentadienyl¹ oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl¹ und R² und R³ ein Rest der Formel



sind, worin R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe stehen, wobei nur zwei der Reste R⁵, R⁶ und R⁷ Fluor bedeuten können.

6. Titanocene gemäss Anspruch 5, worin R⁶ für Fluor, R⁵ für H, Fluor, Chlor oder Brom und R⁷ für H, Cl oder Br, oder R⁵ und R⁷ für H, Fluor, Chlor oder Brom und R⁶ für H, Chlor, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe stehen.

7. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I' gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel



worin R¹ und M^{IV} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR² oder LiR³ und danach mit ein Mol LiR⁴ bzw. LiR² umsetzt, oder mit 2 Mol LiR² umsetzt, wobei R² und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertiär-Amino, C₁-C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ bedeutet, und danach die

Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

8. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator



10

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

6610

6611

6612

6613

6614

6615

6616

6617

6618

6619

6620

6621

6622

6623

6624

6625

6626

6627

6628

6629

6630

6631

6632

6633

6634

6635

6636

6637

6638

6639

6640

6641

6642

6643

6644

6645

6646

6647

6648

6649

6650

6651

6652

6653

6654

6655

6656

6657

6658

6659

6660

6661

6662

6663

6664

6665

6666

6667

6668

6669

66610

66611

66612

66613

66614

66615

66616

66617

66618

66619

66620

66621

66622

66623

66624

66625

66626

66627

66628

66629

66630

66631

66632

66633

66634

66635

66636

66637

66638

66639

66640

66641

66642

66643

66644

66645

66646

66647

66648

66649

66650

66651

66652

66653

66654

66655

66656

66657

66658

66659

66660

66661

66662

66663

66664

66665

66666

66667

66668

66669

666610

666611

666612

666613

666614

666615

666616

666617

666618

666619

666620

666621

666622

666623

666624

666625

666626

666627

666628

666629

666630

666631

666632

666633

666634

666635

666636

666637

666638

666639

666640

666641

666642

666643

666644

666645

666646

666647

666648

666649

666650

666651

666652

666653

666654

666655

666656

666657

666658

666659

666660

666661

666662

666663

666664

666665

666666

666667

666668

666669

6666610

6666611

6666612

6666613

6666614

6666615

6666616

6666617

6666618

6666619

6666620

6666621

6666622

6666623

6666624

6666625

6666626

6666627

6666628

6666629

6666630

6666631

6666632

6666633

6666634

6666635

6666636

6666637

6666638

6666639

6666640

6666641

6666642

6666643

6666644

6666645

6666646

6666647

6666648

6666649

6666650

6666651

6666652

6666653

6666654

6666655

6666656

6666657

6666658

6666659

6666660

6666661

6666662

6666663

6666664

6666665

6666666

6666667

6666668

6666669

66666610

66666611

66666612

66666613

66666614

66666615

66666616

66666617

66666618

66666619

66666620

66666621

66666622

66666623

66666624

66666625

66666626

66666627

66666628

66666629

66666630

66666631

66666632

66666633

66666634

66666635

66666636

66666637

66666638

66666639

66666640

66666641

66666642

66666643

66666644

66666645

66666646

66666647

66666648

66666649

66666650

66666651

66666652

66666653

66666654

66666655

66666656

66666657

66666658

66666659

66666660

66666661

66666662

66666663

66666664

66666665

66666666

66666667

66666668

66666669

666666610

666666611

666666612

666666613

666666614

666666615

666666616

666666617

666666618

666666619

666666620

666666621

666666622

666666623

666666624

666666625

666666626

666666627

666666628

666666629

666666630

666666631

666666632

666666633

666666634

666666635

666666636

666666637

666666638

666666639

666666640

666666641

666666642

666666643

666666644

666666645

666666646

666666647

666666648

666666649

666666650

666666651

666666652

666666653

666666654

666666655

666666656

666666657

666666658

666666659

666666660

666666661

666666662

666666663

666666664

666666665

666666666

666666667

666666668

666666669

6666666610

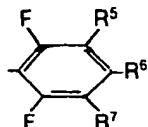
6

nylalkinyl, N_3 , CN, SiR^4_3 oder SnR^4_3 ist oder die Bedeutung von R^2 hat.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin die Verbindung (a) ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren, der ungesättigten Polyester, Polyamide und Polyurethane, Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren, Polyisopren und Polyisopren-Copolymeren.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin die Verbindung (a) ein Acryl- oder Methacrylsäureester eines organischen Polyols ist.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin in Formel I R^1 unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl $^{\ominus}$ und R^2 und R^3 ein Rest der Formel



sind, worin R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe bedeuten.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R^5 , R^6 und R^7 für F stehen.

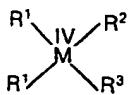
13. Beschichtetes Substrat, enthaltend als photopolymerisierbare Schicht eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 8.

14. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 13, bildmäßig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.

15. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 8 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen.

Patentansprüche für den Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I'

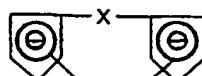


(I')

worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht.

beide R^1 unabhängig voneinander Cyclopentadienyl $^{\ominus}$, Indenyl $^{\ominus}$ oder beide R^1 zusammen für einen Rest der Formel II



(II)

stehen, worin X $(CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , Alkylenen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR^4_2 oder SnR^4_2 ist,

worin R^4 C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_6-C_{16} -Aryl oder C_7-C_{16} -Aralkyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentadienyl $^{\ominus}$, Indenyl $^{\ominus}$ oder der Formel II jeweils unsubstituiert oder durch lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, CN, Halogen, Amino oder Aminoalkyl oder quaternisiertes Amino oder quaternisiertes Aminoalkyl substituiert sind.

R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist, oder R^2 und R^3 zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,

- Q - Y - Q - (III)

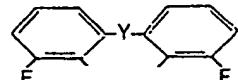
in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen zum Titanatom jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die andere Orthostellung zu diesen Bindungen jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist, wobei die carbocyclischen und heterocyclischen Ringe R^2 bzw. Q gegebenenfalls lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, quaternisiertes Amino, Aminoalkyl oder quaternisiertes Aminoalkyl als weitere Substituenten tragen können, und Y CH_2 , Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR^4 , O, S, SO, SO_2 , CO, SiR^4_2 oder SnR^4_2 bedeutet,

R^3 Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertiär-Amino, C_1-C_6 -Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN, SiR^4_3 oder SnR^4_3 ist oder die Bedeutung von R^2 hat, wobei für beide R^1 gleich unsubstituiertes Cyclopentadienyl $^{\ominus}$ nur einer der Reste R^2 und R^3 Pentafluorphenyl ist, mit Ausnahme der Verbindungen Bis-(cyclopentadienyl)-2,2'-octafluorbi-phenyltitan und Bis(indenyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV



worin R^1 und M^IV die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit einem Mol LiR^2 oder LiR^3 und danach mit einem Mol LiR^3 bzw. LiR^2 umgesetzt, oder mit 2 Mol LiR^2 umgesetzt, wobei R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R^3 Alkinyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenylalkinyl, N_3 , CN, SiR^4_3 oder SnR^4_3 bedeutet, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R^2 2,6-Difluorphen-1-yl oder R^2 und R^3 zusammen ein Rest der Formel

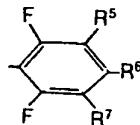


ist, worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat, wobei diese Reste gegebenenfalls weitere Substituenten tragen können, wie sie in Anspruch 1 als Substituenten für R² bzw. Q angeführt sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin R² und R³ die gleiche Bedeutung haben.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl sind, das 1 bis 3 weitere Substituenten, wie sie in Anspruch 1 als Substituenten für R² bzw. Q angeführt sind, enthält.

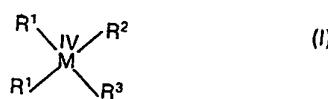
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin R¹ Cyclopentadienyl[⊖] oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖] und R² und R³ ein Rest der Formel



sind, worin R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe stehen, wobei nur zwei der Reste R⁵, R⁶ und R⁷ Fluor bedeuten können.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin R⁶ für Fluor, R⁵ für H, Fluor, Chlor oder Brom und R⁷ für H, Cl oder Br, oder R⁵ und R⁷ für H, Fluor, Chlor oder Brom und R⁶ für H, Chlor, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe stehen.

7. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend neben üblichen Zusätzen (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator



worin

M für ein vierwertiges Titanatom steht, bide R¹ unabhängig voneinander Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder beide R¹ zusammen für einen Rest der Formel II



stehen, worin X (CH₂)_n mit n = 1, 2 oder 3, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ ist, worin R⁴ C₁–C₁₂-Alkyl, C₅–C₁₂-Cycloalkyl, C₆–C₁₆-Aryl oder C₇–C₁₆-Aralkyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentadienyl[⊖], Indenyl[⊖] oder der Formel II jeweils unsubstituiert oder durch lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Cn, Halogen, Amino oder

Aminoalkyl oder quaternisiertem Amino oder quaternisiertem Aminoalkyl substituiert sind,

R² einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch Fluoratome substituiert ist, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten

10 – Q – Y – Q – (III),

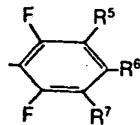
in dem Q für einen carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen zum Titanatom jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die andere Orthostellung zu diesen Bindungen jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist, wobei die carbocyclischen und heterocyclischen Ringe R² bzw. Q gegebenenfalls lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Alkoxy carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, quaternisiertes Amino, Aminoalkyl oder quaternisiertes Aminoalkyl als weitere Substituenten tragen können, und Y CH₂, Alkylen mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, eine direkte Bindung, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ oder SnR⁴₂ bedeutet,

15 R³ Alkinyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, tertiär-Amino, C₁–C₆-Alkyl oder -Alkoxy, Carboxyl, Hydroxy oder Cyano substituiertes Phenylalkinyl, N₃, CN, SiR⁴₃ oder SnR⁴₃ ist oder die Bedeutung von R² hat.

20 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die Verbindung (a) ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren, der ungesättigten Polyester, Polyamide und Polyurethane, Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren, Polyisopren und Polyisopren-Copolymeren.

25 9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin in die Verbindung (a) ein Acryl- oder Methacrylsäureester eines organischen Polyols ist.

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin in Formel I R¹ unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖] und R² und R³ ein Rest der Formel



30 55 sind, worin R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, F, Cl, Br, eine tertiäre Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine tertiäre Aminoalkylgruppe oder eine quaternäre Ammoniumalkylgruppe bedeuten.

60 60 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin R⁵, R⁶ und R⁷ für F stehen.

65 12. Beschichtetes Substrat, enthaltend als photopolymersierbare Schicht eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 7.

13. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekenn-

zeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 12 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.

14. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 7 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen.

**Claims for the contracting states BE, CH, DE, FR,
GB, IT, LI, NL, SE**

1. A titanocene of the formula I'



wherein

wherein
 M is a tetravalent titanium atom,
 both symbols R¹ independently of one another
 are cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or both symbols
 R¹ together are a radical of the formula II



wherein X is $(\text{CH}_2)_n$ in which n is 1, 2 or 3, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, SiR^4_2 or SnR^4_2 , in which R^4 is $\text{C}_1\text{--C}_{12}\text{alkyl}$, $\text{C}_5\text{--C}_{12}\text{cycloalkyl}$, $\text{C}_6\text{--C}_{16}\text{aryl}$ or $\text{C}_7\text{--C}_{16}\text{aralkyl}$, the radicals cyclopentadienyl⁹, indenyl¹⁰ or of the formula II being in each case unsubstituted or substituted by linear or branched alkyl, alkoxy, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, CN, halogen, amino or aminoalkyl or quaternized amino or quaternized aminoalkyl.

R² is a 6-membered carbocyclic or 5- or 6-membered heterocyclic aromatic ring which is substituted by fluorine atoms in at least one of the two ortho-positions relative to the metal-carbon bond, or R² and R³ together are a radical of the formula III

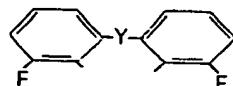


in which Q is a carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered aromatic ring, each of the two bonds to the titanium atom being in the orthoposition relative to the Y group and the other ortho-position relative to these bonds being substituted in each case by a fluorine atom, and where the carbocyclic and heterocyclic ring R² or Q can carry optionally linear or branched alkyl, alkoxy, cycloalkyl, aryl, aralkyl, hydroxyl carboxyl, cyano, halogen, alkoxy carbonyl, aminocarbonyl, amino, quaternized amino, aminoalkyl or quaternized aminoalkyl as further substituents, and Y is CH₂, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, a direct bond, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ or SnR⁴₂.

R^3 is alkynyl, phenylalkynyl which is unsubstituted or substituted by halogen, tertiary amino, C_1 – C_6 alkyl or C_1 – C_6 alkoxy, carboxyl, hydroxyl or cyano, or is N_3 , CN , SiR^4_3 or SnR^4_3 or has the

meaning of R^2 , where, if both symbols R^1 are unsubstituted cyclopentadienyl⁹, only one of the radicals R^2 and R^3 is pentafluorophenyl; with the exception of the compounds bis-(cyclopentadienyl)-2,2'-octafluorobiphenyltitanium and bis(indenyl)-bis(pentafluorophenyl)-titanium.

2. A titanocene according to claim 1, wherein R² is 2,6-difluorophen-1-yl, or R² and R³ together are a radical of the formula

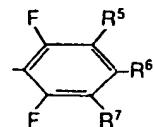


wherein Y is as defined above, it being possible for these radicals to carry further substituents, as are listed in claim 1 as substituents for R^2 or Q.

3. A titanocene according to claim 1, wherein R^2 and R^3 have the same meaning.

4. A titanocene according to claim 3, wherein R^2 and R^3 are 2,6-difluoro-phen-1-yl which contains 1 to 3 further substituents, as are listed in claim 1 as substituents for R^2 or Q .

5. A titanocene according to claim 1, wherein R¹ is cyclopentadienyl[⊖] or C₁–C₄alkyl-substituted cyclopentadienyl[⊖], and R² and R³ are a radical of the formula



wherein R⁵, R⁶ and R⁷ independently of one another are a hydrogen atom, F, Cl, Br, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammoniumalkyl group, where only two of the radicals R⁵, R⁶ and R⁷ can be fluorine.

6. A titanocene according to claim 5, wherein R⁸ is fluorine, R⁵ is H, fluorine, chlorine or bromine, and R⁷ is H, Cl or Br, or R⁵ and R⁷ are H, fluorine, chlorine or bromine and R⁶ is H, chlorine, Br, a tertiary amino group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammonium or ammoniumalkyl group.

7. A process for the preparation of a titanocene of the formula I' according to claim 1, which comprises reacting 1 mole of a compound of the formula



wherein R¹ and M^{IV} are as defined in claim 1 and Z is halogen, in particular chlorine, either with 1 mole of LiR² or LiR³ and subsequently with 1 mole of LiR³ or LiR², or with 2 moles of LiR², where R² and R⁴ are as defined in claim 1 and R³ is alkynyl, phenylalkynyl which is unsubstituted or substituted by halogen, tertiary amino, C₁—C₆alkyl, C₁—C₆alkoxy, carboxyl, hydroxyl or cyano, or is N₃, CN, SiR⁴₃ or SnR⁴₃, and subsequently isolating the compound of the formula I in a manner known per se.

8. A composition which can be polymerized by irradiation and which contains (a) at least one non-volatile monomeric, oligomeric or polymeric compound having at least one polymerizable ethylenically unsaturated double bond and (b) at least one titanocene of the formula I as photoinitiator



wherein M is a tetravalent titanium atom, both symbols R¹ independently of one another are cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or both symbols R¹ together are a radical of the formula II



wherein X is (CH₂)_n in which n is 1, 2 or 3, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene in which R⁴ is C₁–C₁₂alkyl, C₅–C₁₂cycloalkyl, C₆–C₁₆aryl or C₇–C₁₆aralkyl, the radicals cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or of the formula II being in each case unsubstituted or substituted by linear or branched alkyl, alkoxy, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, CN, halogen, amino or aminoalkyl or quaternized amino or quaternized aminoalkyl,

R² is a 6-membered carbocyclic or 5- or 6-membered heterocyclic aromatic ring which is substituted by fluorine atoms in at least one of the two ortho-positions relative to the metal-carbon bond, or R² and R³ together are a radical of the formula III



in which Q is a carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered aromatic ring, each of the two bonds to the titanium atom being in the ortho-position relative to the Y group and the other ortho-position relative to these bonds being substituted by a fluorine atom, and where the carbocyclic and heterocyclic ring R² or Q can carry optionally linear or branched alkyl, alkoxy, cycloalkyl, aryl, aralkyl, hydroxyl, carboxyl, cyano, halogen, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, amino, quaternized amino, aminoalkyl or quaternized aminoalkyl as further substituents, and Y is CH₂, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, a direct bond, NR⁴, O, S, SO₂, CO, SiR⁴₂ or SnR⁴₃,

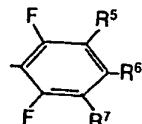
R³ is alkynyl, phenylalkynyl which is unsubstituted or substituted by halogen, tertiary amino, C₁–C₆alkyl or C₁–C₆alkoxy, carboxyl, hydroxyl or cyano, or is N₃, CN, SiR⁴₃ or SnR⁴₃ or has the meaning of R², together with conventional ingredients.

9. A composition according to claim 8, wherein the compound (a) is selected from the group of the esters and amides of unsaturated carboxylic acids, unsaturated polyesters, polyamides and

polyurethanes, polybutadiene and polybutadiene copolymers, polyisoprene and polyisoprene copolymers.

10. A composition according to claim 8, wherein the compound (a) is an acrylate or methacrylate of an organic polyl.

11. A composition according to claim 8, wherein R¹ in formula I is unsubstituted or C₁–C₆alkyl-substituted cyclopentadienyl[⊖] and R² and R³ are a radical of the formula



wherein R⁵, R⁶ and R⁷ independently of one another are a hydrogen atom, F, Cl, Br, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammoniumalkyl group.

12. A composition according to claim 11, wherein R⁵, R⁶ and R⁷ are F.

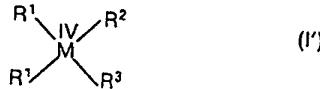
13. A coated substrate which contains a composition according to claim 8 as photopolymerizable layer.

14. A process for the photographic production of relief images, which comprises exposing a coated substrate according to claim 13 imagewise and subsequently removing the non-exposed areas with a solvent.

15. Use of a titanocene of the formula I according to claim 8 as photoinitiator for the photopolymerization of ethylenically unsaturated compounds.

Claims for the contracting state: AT

1. A process for the preparation of a titanocene of the formula I'



wherein M is a tetravalent titanium atom, both symbols R¹ independently of one another are cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or both symbols R¹ together are a radical of the formula II



wherein X is (CH₂)_n in which n is 1, 2 or 3, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, SiR⁴₂ or SnR⁴₂, in which R⁴ is C₁–C₁₂alkyl, C₅–C₁₂cycloalkyl, C₆–C₁₆aryl or C₇–C₁₆aralkyl, the radicals cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or of the formula II being in each case unsubstituted or substituted by linear or branched alkyl, alkoxy, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, CN, halogen,

amino or aminoalkyl or quaternized amino or quaternized aminoalkyl,

R^2 is a 6-membered carbocyclic or 5- or 6-membered heterocyclic aromatic ring which is substituted by fluorine atoms in at least one of the two ortho-positions relative to the metal-carbon bond, or R^2 and R^3 together are a radical of the formula III



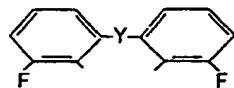
in which Q is a carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered aromatic ring, each of the two bonds to the titanium atom being in the ortho-position relative to the Y group and the other ortho-position relative to these bonds being substituted in each case by a fluorine atom, and where the carbocyclic and heterocyclic ring R^2 or Q can carry optionally linear or branched alkyl, alkoxy, cycloalkyl, aryl, aralkyl, hydroxyl carboxyl, cyano, halogen, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, amino, quaternized amino, aminoalkyl or quaternized aminoalkyl as further substituents, and Y is CH_2 , alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, a direct bond, NR^4 , O, S, SO , SO_2 , CO, SiR^4_2 or SnR^4_2 .

R^3 is alkynyl, phenylalkynyl which is unsubstituted or substituted by halogen, tertiary amino, C_1-C_6 alkyl or C_1-C_6 alkoxy, carboxyl, hydroxyl or cyano, or is N_3 , CN, SiR^3_3 or SnR^3_3 or has the meaning of R^2 , where, if both symbols R^1 are unsubstituted cyclopentadienyl \ominus , only one of the radicals R^2 and R^3 is pentafluorophenyl; with the exception of the compounds bis-(cyclopentadienyl)-2,2'-octafluorobiphenyltitanium and bis(indenyl)-bis(pentafluorophenyl)-titanium, which comprises reacting 1 mole of a compound of the formula IV



wherein R^1 and M^IV are as defined in claim 1 and Z is halogen, in particular chlorine, either with 1 mole of LiR^2 or LiR^3 and subsequently with 1 mole of LiR^3 or LiR^2 , or with 2 moles of LiR^2 , where R^2 is as defined in claim 1 and R^3 is alkynyl, unsubstituted or substituted phenylalkynyl, N_3 , CN, SiR^3_3 or SnR^3_3 , and subsequently isolating the compound of the formula I in a manner known per se.

2. A process according to claim 1, wherein R^2 is 2,6-difluorophen-1-yl, or R^2 and R^3 together are a radical of the formula



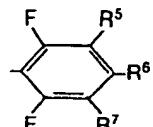
wherein Y is as defined above, it being possible for these radicals to carry further substituents, as are listed in claim 1 as substituents for R^2 or Q.

3. A process according to claim 1, wherein R^2 and R^3 have the same meaning.

4. A process according to claim 3, wherein R^2 and R^3 are 2,6-difluoro-phen-1-yl which contains 1

to 3 further substituents, as are listed in claim 1 as substituents for R^2 or Q.

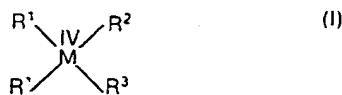
5. A process according to claim 1, wherein R^1 is cyclopentadienyl \ominus or C_1-C_4 alkyl-substituted cyclopentadienyl \ominus , and R^2 and R^3 are a radical of the formula



wherein R^5 , R^6 and R^7 independently of one another are a hydrogen atom, F, Cl, Br, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammoniumalkyl group, where only two of the radicals R^5 , R^6 and R^7 can be fluorine.

6. A process according to claim 5, wherein R^6 is fluorine, R^5 is H, fluorine, chlorine or bromine, and R^7 is H, Cl or Br, or R^5 and R^7 are H, fluorine, chlorine or bromine and R^6 is H, chlorine, Br, a tertiary amino group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammonium or ammoniumalkyl group.

7. A composition which can be polymerized by irradiation and which contains (a) at least one non-volatile monomeric, oligomeric or polymeric compound having at least one polymerizable ethylenically unsaturated double bond and (b) at least one titanocene of the formula I as photoinitiator



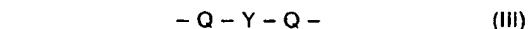
wherein

M is a tetravalent titanium atom, both symbols R^1 independently of one another are cyclopentadienyl \ominus , indenyl \ominus or both symbols R^1 together are a radical of the formula II



wherein X is $(CH_2)_n$ in which n is 1, 2 or 3, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, SiR^4_2 or SnR^4_2 , in which R^4 is C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_6-C_{16} aryl or C_7-C_{16} aralkyl, the radicals cyclopentadienyl \ominus , indenyl \ominus or of the formula II being in each case unsubstituted or substituted by linear or branched alkyl, alkoxy, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, CN, halogen, amino or aminoalkyl or quaternized amino or quaternized aminoalkyl,

R^2 is a 6-membered carbocyclic or 5- or 6-membered heterocyclic aromatic ring which is substituted by fluorine atoms in at least one of the two ortho-positions relative to the metal-carbon bond, or R^2 and R^3 together are a radical of the formula III



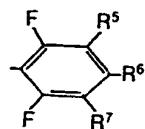
in which Q is a carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered aromatic ring, each of the two bonds to the titanium atom being in the ortho-position relative to the Y group and the other ortho-position relative to these bonds being substituted by a fluorine atom, and where the carbocyclic and heterocyclic ring R² or Q can carry optionally linear or branched alkyl, alkoxy, cycloalkyl, aryl, aralkyl, hydroxyl carboxyl, cyano, halogen, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, amino, quaternized amino, aminoalkyl or quaternized aminoalkyl as further substituents, and Y is CH₂, alkylidene having 2 to 12 C atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, a direct bond, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR⁴₂ or SnR⁴₃,

R³ is alkynyl, phenylalkynyl which is unsubstituted or substituted by halogen, tertiary amino, C₁-C₆alkyl or C₁-C₆alkoxy, carboxyl, hydroxyl or cyano, or is N₃, CN, SiR⁴₃ or SnR⁴₃ or has the meaning of R², together with conventional ingredients.

8. A composition according to claim 7, wherein the compound (a) is selected from the group of the esters and amides of unsaturated carboxylic acids, unsaturated polyesters, polyamides and polyurethanes, polybutadiene and polybutadiene copolymers, polyisoprene and polyisoprene copolymers.

9. A composition according to claim 7, wherein the compound (a) is an acrylate or methacrylate of an organic polyol.

10. A composition according to claim 7, wherein R¹ in formula I is unsubstituted or C₁-C₆alkyl-substituted cyclopentadienyl[⊖] and R² and R³ are a radical of the formula



wherein R⁵, R⁶ and R⁷ independently of one another are a hydrogen atom, F, Cl, Br, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group, a tertiary aminoalkyl group or a quaternary ammoniumalkyl group.

11. A composition according to claim 10, wherein R⁵, R⁶ and R⁷ are F.

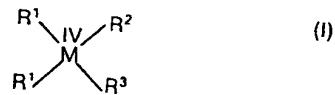
12. A coated substrate which contains a composition according to claim 7 as photopolymerizable layer.

13. A process for the photographic production of relief images, which comprises exposing a coated substrate according to claim 12 imagewise and subsequently removing the non-exposed areas with a solvent.

14. Use of a titanocene of the formula I according to claim 7 as photoinitiator for the photopolymerization of ethylenically unsaturated compounds.

Revendications pour les Etats contractants: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Titanocènes répondant à la formule I:



dans laquelle:

M représente un atome de titane quadrivalent, les deux R¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle[⊖] ou indényle[⊖], ou forment ensemble un radical répondant à la formule II:



dans laquelle X représente un radical (CH₂)_n dont l'indice n est égal à 1, à 2 ou à 3, un alkylidène contenant de 2 à 12 atomes de carbone, un cycloalkylidène contenant de 5 à 7 atomes de carbones, un radical SiR₂⁴ ou un radical SnR₂⁴, le symbole R₄ désignant un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₁₂, un aryle en C₆-C₁₆ ou un aralkyle en C₇-C₁₈, les radicaux cyclopentadiényle[⊖] et indényle[⊖] ainsi que le radical de formule II pouvant chacun être dépourvus de substituants ou porter un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un alcényle, un cycloalkyle, un cycloalcényle, un aryle, un aralkyle, un cyano, un halogène, un amino, un aminoalkyle, un amino quaternisé ou un aminoalkyle quaternisé,

R² représente un noyau aromatique carbocyclique hexagonal ou hétérocyclique pentagonal ou hexagonal, qui, en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison métal-carbone, porte un atome de fluor, ou R² et R³ forment ensemble un radical répondant à la formule III:



dans laquelle:

Q représente un noyau aromatique carbocyclique ou hétérocyclique contenant 5 ou 6 maillons, les deux liaisons à l'atome du titane étant chacune en position ortho par rapport à Y, et, sur chacun des deux noyaux, l'autre position ortho portant un atome de fluor, les noyaux carbocycliques et hétérocycliques R² et Q portant éventuellement, comme substituants supplémentaires, un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un cycloalkyle, un aryle, un aralkyle, un hydroxy, un carboxy, un cyano, un halogène, un alcooxycarbonyle, un amino-carbonyle, un amino, un amino quaternisé, un amino-alkyle ou un amino-alkyle quaternisé, et

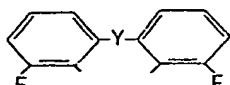
Y représente CH₂, un alkylidène en C₂-C₁₂, un cyclo-alkylidène en C₅-C₇, une liaison directe, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴ ou SnR₂⁴, et

R³ représente un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou porteur d'un halogène, d'un amino tertiaire, d'un alkyle en C₁-C₆, d'un alcoxy en C₁-C₆, d'un carboxy, d'un hydroxy ou d'un

cyano, N₃, CN, SiR₃⁴ ou SnR₃⁴, ou a la signification de R², avec la restriction que, dans le cas où les deux symboles

R¹ représentent chacun un cyclopentadiényle⁹ non substitué, un seulement des symboles R² et R³ puisse être un radical pentafluorophényle, et à l'exception du bis-(cyclo-pentadiényl)-(octafluorobiphényle-2,2')-titane et du bis-(indényl)-bis-(pentafluorophényl)-titane.

2. Titanocènes selon la revendication 1 dans lesquels R² représente un radical difluoro-2,6 phényle ou R² et R³ forment ensemble un radical répondant à la formule:

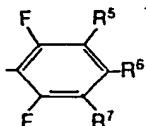


dans laquelle Y a la signification indiquée ci-dessus, ces radicaux pouvant porter éventuellement des substituants supplémentaires tels que ceux qui ont été indiqués à la revendication 1 comme substituants pour R² ou Q.

3. Titanocènes selon la revendication 1 dans lesquels R² et R³ ont la même signification.

4. Titanocènes selon la revendication 3 dans lesquels R² et R³ représentent chacun un radical difluoro-2,6 phényle qui peut porter de 1 à 3 substituants supplémentaires tels que ceux qui ont été indiqués à la revendication 1 comme substituants pour R² ou Q.

5. Titanocènes selon la revendication 1 dans lesquels R¹ représente un radical cyclopentadiényle⁹ ou un radical cyclopentadiényle⁹ porteur d'un alkyle en C₁-C₄, et R² et R³ représentent chacun un radical répondant à la formule:



dans laquelle R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, F, Cl, Br, un radical amino tertiaire, un radical ammonium quaternaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonio-alkyle quaternaire, deux seulement des symboles R⁵, R⁶ et R⁷ pouvant représenter le fluor.

6. Titanocènes selon la revendication 5 dans lesquels R⁶ représente le fluor, R⁵ représente H, le fluor, le chlore ou le brome et R₇ représente H, Cl ou Br, ou R⁵ et R⁷ représentent chacun H, le fluor, le chlore ou le brome et R⁶ représente H, le chlore, Br, un radical amino tertiaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonium ou ammonioalkyle quaternaire.

7. Procédé pour préparer des titanocènes de formule I' selon la revendication 1, procédé caractérisé en ce qu'on fait réagir 1 mol d'un composé répondant à la formule IV:

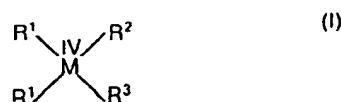


5 dans laquelle R¹ et M^{IV} ont les significations données à la revendication 1, et Z représente un halogène, en particulier le chlore, soit avec 1 mol de LiR² ou de LiR³, puis avec 1 mol de LiR³ ou de LiR², soit avec 2 mol de LiR², les symboles R² et R⁴ ayant les significations données à la revendication 1 et R³ représentant un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou porteur d'un halogène, d'un amino tertiaire, d'un alkyle en C₁-C₆, d'un alcoxy en C₁-C₆, d'un carboxy, d'un hydroxy ou d'un cyano, N₃, CN, SiR₃⁴ ou SnR₃⁴, puis on isole de manière connue les composés de formule I.

10 8. Composition polymérisable par un rayonnement, composition qui, en plus d'additifs usuels, contient:

15 (a) au moins un composé monomère, oligomère ou polymère non volatile qui contient au moins une double liaison éthylénique polymérisable et

20 (b) au moins un titanocène de formule I comme photo-amorceur:



25 formule dans laquelle:

30 M représente un atome de titane quadrivalent, les deux R¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle⁹ ou indényle⁹, ou forment ensemble un radical répondant à la formule II:



35 40 dans laquelle X représente un radical (CH₂)_n dont l'indice n est égal à 1, à 2 ou à 3, un alkylidène contenant de 2 à 12 atomes de carbone, un cycloalkylidène contenant de 5 à 7 atomes de carbones, un radical SiR₂⁴ ou un radical SnR₂⁴, le symbole R₄ désignant un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₁₂, un aryle en C₆-C₁₆ ou un aralkyle en C₇-C₁₆.

45 50 les radicaux cyclopentadiényle⁹ et indényle⁹ ainsi que le radical de formule II pouvant chacun être dépourvus de substituants ou porter un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un alcényle, un cycloalkyle, un cycloalcényle, un aryle, un aralkyle, un cyano, un halogène, un amino, un aminoalkyle, un amino quaternisé ou un aminoalkyle quaternisé,

55 60 R² représente un noyau aromatique carbocyclique hexagonal ou hétérocyclique pentagonal ou hexagonal, qui, en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison métal-carbone, porte un atome de fluor, ou R² et R³ forment ensemble un radical répondant à la formule III:



65 dans laquelle:

70 Q représente un oyau aromatique carbocyclique ou hétérocyclique contenant 5 ou 6 maillons, les deux liaisons à l'atome de titane étant chacune en position ortho par rapport à Y, et, sur chacun

des deux noyaux, l'autre position ortho portant un atome de fluor, les noyaux carbocycliques et hétérocycliques R² et Q portant éventuellement, comme substituants supplémentaires, un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un cycloalkyle, un aryle, un aralkyle, un hydroxy, un carboxy, un cyano, un halogène, un alcoxycarbonyle, un amicarbonyle, un amino, un amino quaternisé, un aminoalkyle ou un amino-alkyle quaternisé, et

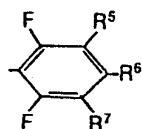
Y représente CH₂, un alkylidène en C₂-C₁₂, un cyclo-alkylidène en C₅-C₇, une liaison directe, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴ ou SnR₂⁴, et

R³ représente un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou porteur d'un halogène, d'un amino tertiaire, d'un alkyle en C₁-C₆, d'un alcoxy en C₁-C₆, d'un carboxy, d'un hydroxy ou d'un cyano, N₃, CN, SiR₃⁴ ou SnR₃⁴, ou a la signification de R².

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le composé (a) est choisi dans l'ensemble constitué par les esters et les amides d'acides carboxyliques insaturés, les polyesters, les polyamides et les polyuréthanes insaturés, le polybutadiène, les copolymères du polybutadiène, le poly-isoprène et les copolymères du poly-isoprène.

10. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le composé (a) est un ester acrylique ou méthacrylique d'un polyol organique.

11. Composition selon la revendication 8 qui contient un composé de formule I dans laquelle R¹ représente un radical cyclopentadiényle^Θ non substitué ou porteur d'un alkyle en C₁-C₄, et R² et R³ représentent chacun un radical répondant à la formule:



dans laquelle R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, F, Cl, Br, un radical amino tertiaire, un radical ammonium quaternaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonio-alkyle quaternaire.

12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun F.

13. Substrat revêtu qui comporte, comme couche photopolymérisable, une composition selon la revendication 8.

14. Procédé pour créer des images photographiques en relief, procédé caractérisé en ce qu'on irradie conformément à une image un substrat revêtu selon la revendication 13 et on élimine ensuite au moyen d'un solvant les parties qui n'ont pas été touchées par le rayonnement.

15. Application de titanocènes de formule I selon la revendication 8 comme photo-amorceurs pour la photo-polymérisation de composés éthyléniques.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

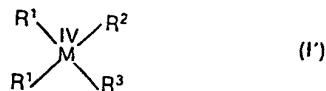
55

60

65

Revendications pour l'Etat Contractant: AT

1. Procédé pour préparer des titanocènes répondant à la formule I':



dans laquelle:

M représente un atome de titane quadrivalent, les R¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle^Θ ou indényle^Θ, ou forment ensemble un radical répondant à la formule II:



dans laquelle X représente un radical (CH₂)_n dont l'indice n est égal à 1, à 2 ou à 3, un alkylidène contenant de 2 à 12 atomes de carbone, un cycloalkylidène contenant de 5 à 7 atomes de carbone, un radical SiR₂⁴ ou un radical SnR₂⁴, le symbole R⁴ désignant un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₁₂, un aryle en C₆-C₁₆, ou un aralkyle en C₇-C₁₆, les radicaux cyclopentadiényle^Θ et indényle^Θ ainsi que le radical de formule II pouvant chacun être dépourvus de substituants ou porter un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un alcynyle, un cycloalkyle, un cycloalcényle, un aryle, un aralkyle, un cyano, un halogène, un amino, un aminoalkyle, un amino quaternisé ou un aminoalkyle quaternisé,

R² représente un noyau aromatique carbocyclique hexagonal ou hétérocyclique pentagonal ou hexagonal, qui en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison métal-carbone, porte un atome de fluor, ou R² et R³ forment ensemble un radical répondant à la formule III:



dans laquelle:

Q représente un noyau aromatique carbocyclique ou hétérocyclique contenant 5 ou 6 maillons, les deux liaisons à l'atome de titane étant chacune en position ortho par rapport à Y, et, sur chacun des deux noyaux, l'autre position ortho portant un atome de fluor, les noyaux carbocycliques et hétérocycliques R² et Q portant éventuellement, comme substituants supplémentaires, un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un cycloalkyle, un aryle, un aralkyle, un hydroxy, un carboxy, un cyano, un halogène, un alcoxycarbonyle, un amicarbonyle, un amino, un amino quaternisé, un amino-alkyle ou un amino-alkyle quaternisé, et

Y représente CH₂, un alkylidène en C₂-C₁₂, un cyclo-alkylidène en C₅-C₇, une liaison directe, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴ ou SnR₂⁴, et

R³ représente un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou porteur d'un halogène, d'un amino tertiaire, d'un alkyle en C₁-C₆, d'un alcoxy

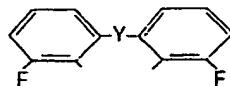
en C_1 – C_6 , d'un carboxy, d'un hydroxy ou d'un cyano, N_3 , CN , SiR_3^4 ou SnR_3^4 , ou a la signification de R^2 , avec la restriction que, dans le cas où les deux symboles

R^1 représentent chacun un cyclopentadiényle⁹ non substitué, un seulement des symboles R^2 et R^3 puisse être un radical pentafluorophényle, et à l'exception du bis-(cyclopentadiényl)-(octafluorobiphényle-2,2')-titane et du bis-(indényl)-bis-(pentafluorophényle)-titane, procédé caractérisé en ce qu'on fait réagir 1 mol d'un composé répondant à la formule IV:



dans laquelle R^1 et M^IV ont les significations qui leur ont été données dans cette revendication et Z représente un halogène, en particulier le chlore, soit avec 1 mol de LiR^2 ou de LiR^3 , puis avec 1 mol de LiR^3 ou LiR^2 , soit avec 2 mol de LiR^2 , le symbole R^2 ayant la signification qui lui a été donnée dans cette même revendication et R^3 représentant un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou substitué, N_3 , CN , SiR_3^4 ou SnR_3^4 , puis on isole de manière connue les composés de formule I.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel R^2 représente un radical difluoro-2,6-phényle, ou R^2 et R^3 forment ensemble un radical répondant à la formule:

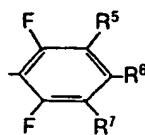


dans laquelle Y a la signification qui lui a été donnée ci-dessus, ces radicaux pouvant éventuellement porter des substituants supplémentaires tels que ceux qui ont été indiqués à la revendication 1 comme substituants pour R^2 ou Q .

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel R^2 et R^3 ont la même signification.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel R^2 et R^3 représentent chacun un radical difluoro-2,6 phényle qui porte de 1 à 3 substituants supplémentaires tels que ceux qui ont été indiqués à la revendication 1 comme substituants pour R^2 ou Q .

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel R^1 représente un radical cyclopentadiényle⁹ ou un radical cyclopentadiényle⁹ porteur d'un alkyle en C_1 – C_4 , et R^2 et R^3 représentent chacun un radical répondant à la formule:



dans laquelle R^5 , R^6 et R^7 représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, F , Cl , Br , un radical amino tertiaire, un radical ammonium quaternaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonio-alkyle

quaternaire, deux seulement des symboles R^5 , R^6 et R^7 pouvant représenter le fluor.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel R^6 représente le fluor, R^5 représente H , le fluor, le chlore ou le brome et R^7 représente H , Cl ou Br , ou R^5 et R^7 représentent chacun H , le fluor, le chlore ou le brome et R^6 représente H , le chlore, Br , un radical amino tertiaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonium ou ammonioalkyle quaternaire.

7. Composition polymérisable par un rayonnement, composition qui, en plus d'additifs usuels, contiennent:

- (a) au moins un composé monomère, oligomère ou polymère non volatil qui contient au moins une double liaison éthylénique polymérisable et
- (b) au moins un titanocène de formule I comme photo-amorceur:



formule dans laquelle

M représente un atome de titane quadrivalent, les deux R^1 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle⁹ ou indényle⁹, ou forment ensemble un radical répondant à la formule II:



dans laquelle X représente un radical $(CH_2)_n$ dont l'indice n est égal à 1, à 2 ou à 3, un alkylidène contenant de 2 à 12 atomes de carbone, un cycloalkylidène contenant de 5 à 7 atomes de carbone, un radical SiR_2^4 ou un radical SnR_2^4 , le symbole R_4 désignant un alkyle en C_1 – C_{12} , un cycloalkyle en C_5 – C_{12} , un aryle en C_6 – C_{16} ou un aralkyle en C_7 – C_{16} .

les radicaux cyclopentadiényle⁹ et indényle⁹ ainsi que le radical de formule II pouvant chacun être dépourvus de substituants ou porter un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un alcényle, un cycloalkyle, un cycloalcényle, un aryle, un aralkyle, un cyano, un halogène, un amino, un aminoalkyle, un amino quaternisé ou un aminoalkyle quaternisé,

R^2 représente un noyau aromatique carbocyclique hexagonal ou hétérocyclique pentagonal ou hexagonal, qui, en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison métal-carbone, porte un atome de fluor, ou R^2 et R^3 forment ensemble un radical répondant à la formule III:



dans laquelle:

Q représente un noyau aromatique carbocyclique ou hétérocyclique contenant 5 ou 6 maillons, les deux liaisons à l'atome de titane étant chacune en position ortho par rapport à Y , et, sur chacun des deux noyaux, l'autre position ortho portant un

atome de fluor, les noyaux carbocycliques et hétérocycliques R² et Q portant éventuellement, comme substituants supplémentaires, un alkyle linéaire ou ramifié, un alcoxy, un cycloalkyle, un aryle, un aralkyle, un hydroxy, un carboxy, un cyano, un halogène, un alcoxycarbonyle, un amino-carbonyle, un amino, un amino quaternisé, un amino-alkyle ou un amino-alkyle quaternisé, et

Y représente CH₂, un alkylidène en C₂–C₁₂, un cyclo-alkylidène en C₅–C₇, une liaison directe, NR⁴ O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴ ou SnR₂⁴, et

R³ représente un alcynyle, un phénylalcynyle non substitué ou porteur d'un halogène, d'un amino tertiaire, d'un alkyle en C₁–C₆, d'un alcoxy en C₁–C₆, d'un carboxy, d'un hydroxy ou d'un cyano, N₃, CN, SiR₃⁴ ou SnR₃⁴, ou a la signification de R₂.

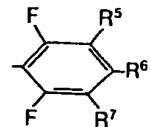
8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle le composé (a) est choisi dans l'ensemble constitué par les esters et les amides d'acides carboxyliques insaturés, les polyesters, les polyamides et les polyuréthannes insaturés, le polybutadiène, les copolymères du polybutadiène, le poly-isoprène et les copolymères du poly-isoprène.

9. Composition selon la revendication 7 dans laquelle le composé (a) est un ester acrylique ou méthacrylique d'un polyol organique.

10. Composition selon la revendication 7 qui contient un composé de formule I dans laquelle R¹ représente un radical cyclopentadiényle⁹ non

5

substitué ou porteur d'un alkyle en C₁–C₄, et R² et R³ représentent chacun un radical répondant à la formule:



10

dans laquelle R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, F, Cl, Br, un radical amino tertiaire, un radical ammonium quaternaire, un radical aminoalkyle tertiaire ou un radical ammonio-alkyle quaternaire.

15

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun F.

20

12. Substrat revêtu qui comporte, comme couche photopolymérisable, une composition selon la revendication 7.

25

13. Procédé pour créer des images photographiques en relief, procédé caractérisé en ce qu'on irradie conformément à une image un substrat revêtu selon la revendication 12 et on élimine ensuite au moyen d'un solvant les parties qui n'ont pas été touchées par le rayonnement.

30

14. Application de titanocènes de formule I selon la revendication 7 comme photo-amorceurs pour la photo-polymérisation de composés éthyléniques.

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)